Ueber das

Diphenacyl

und seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Sigmund Kapff

aus Stuttgart.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn

1889.

Ueber das

Diphenacyl

und seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Sigmund Kapff
aus Stuttgart.

ERLANGEN.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0007

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassen und unter Leitung des Herrn Dr. C. Paal im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf der Arbeit verfolgte, sowie Herrn Dr. C. Paal für seinen freundlichen Beistand mit Rath und That meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, S.-S. 1888.

Sigmund Kapff.

Ueber das Diphenacyl und seine Derivate.

Einleitung.

Die Ester der Acetylessigsäure, der Malonsäure und Benzoylessigsäure zeigen nicht die neutrale Reaktion der Säureester, sondern besitzen einen säureähnlichen Charakter, sie lösen sich in Alkalien und bilden salzartige Verbindungen, in denen ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt ist. Durch Einwirkung von organischen Halogenverbindungen gelingt es, den an das Halogen gebundenen Rest an Stelle des Metalls in die Ester einzuführen. Lässt man auf die Ester und ihre Substitutionsprodukte verdünntes Alkali einwirken, so zerfallen sie unter Bildung von Ketonen und Säuren.

In Folge dieser Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters ist derselbe schon zu vielen interessanten Synthesen angewendet worden.

Da in dieser Abhandlung hauptsächlich Diketone von der Stellung 1,4- und γ-Ketonsäuren in Betracht kommen, so will ich von den vielen mit dem Acetessigester ausgeführten Synthesen nur diejenigen erwähnen, welche mit dieser Arbeit in direktem Zusammenhang stehen.

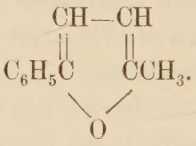
Die Synthese solcher γ-Diketone wurde bis jetzt durch Einwirkung von halogensubstituirten Ketonen auf Natriumacetessigäther ausgeführt.

Nachdem durch die schönen Untersuchungen von Claisen und Wislicenius der Benzoylessigäther ein leicht zugänglicher Körper geworden, schien es von Interesse, auch diese Substanz der Einwirkung halogensubstituirter Ketone zu unterziehen.

Das erste γ-Doppelketon dieser Klasse, das Acetophenonaceton (Penacylaceton):

$$C_6H_5COCH_2CH_2COCH_3,$$

wurde von Paal [1]) durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigester, nachfolgende Verseifung und Kohlensäureabspaltung erhalten. Dieses Diketon zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, unter Abspaltung von Wasser ringförmige Verbindungen zu liefern. Behandelt man es mit wasserentziehenden Mitteln, so geht es in Phenylmethylfurfuran über:



Bei Anwendung von Schwefelwasserstoff, bezw. Ammoniak entstehen die entsprechenden Thiophen-, resp. Pyrrolderivate.

Dieser Vorgang ist wohl in der Weise zu interpretiren, dass der Atomkomplex

$$-CO-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-CO-$$

während des chemischen Eingriffs sich in eine labile (tautomere), zwei Hydroxyle enthaltende Gruppe um-

---

[1]) Ber. der chem. Ges. XVI S. 2865.

lagert, worauf sich dann die oben genannten Ringschliessungen unter Wasserabspaltung vollziehen. Nach dem Acetophenonaceton wurde bald von Paal ein zweites Diketon entdeckt, es ist dies das Acetonylaceton[1]):

$$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$$

Dasselbe entsteht entweder direkt aus dem von Weltner[2]) zuerst dargestellten Acetonylacetessigäther

$$CH_3COCH(COOC_2H_5)-CH_2COCH_3.$$

(erhalten durch Einwirkung von Chloraceton auf Natriumacetessigäther) durch Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperaturen, oder bequemer erhält man es auf einem kleinen Umweg, nämlich aus der Pyrotritarsäure durch Erhitzen mit Wasser.

Ebenso wie das oben erwähnte Phenacylaceton[3]) reagirt auch das eben genannte Doppelketon, indem daraus Dimethylfurfuran, -thiophen und -pyrrol entstehen.

Nicht nur die γ-Diketone, sondern auch deren Carbonsäuren und Carbonsäureäther gehen leicht in die fünfgliederigen Ringe über; zwar wurden aus denselben bis jetzt nur Furfuran- und Pyrrolderivate erhalten, während sie in Thiophenderivate noch nicht übergeführt werden konnten.

So liefert der Acetonylacetessigäther unter Verseifung und Wasserabspaltuug eine Dimethylfurfurancarbonsäure, welche, wie Paal[4]) gezeigt hat, identisch mit der schon lange bekannten Pyrotritarsäure ist. Der Acetophenonacetessigäther (Phenacylacetessigäther) verhält sich nach

---

[1]) Ber. XVIII, 58.

[2]) Ber. XVII, 66.

[3]) W. Städel (Ber. XVI, 25) bezeichnet die Gruppe $C_6H_5CO\,CH_2$ mit dem Namen „Phenacyl".

[4]) Ber. XVII, 2759.

den Untersuchungen Paal's ebenso, es entsteht aus demselben Phenylmethylfurfurancarbonsäure, desgleichen liefern beide Ester mit Ammoniak und primären Aminen Pyrrolcarbonsäureester, die durch Verseifung in die Säuren und durch Kohlensäureabspaltung in die freien Pyrrole umgewandelt werden können.

Von Paal und Lederer[1]), und Paal und Schneider[2]) wurden auf diesem Wege zahlreiche Pyrrolabkömmlinge dargestellt.

Gleichzeitig mit Paal hat L. Knorr[3]) ganz analoge Umbildungen am Diacetbernsteinsäureester studirt, der ja ebenfalls ein γ-Diketonsäureester ist. Er liefert unter Wasserabspaltung eine Dimethylfurfurancarbonsäure, welche sich mit der Carbopyrotritarsäure identisch zeigte.

Ebenso gelang es Knorr, durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen eine Anzahl von Pyrrolabkömmlingen aus dem oben genannten Ester darzustellen.

Aus dem dem Diacetbernsteinsäureester analog konstituirten Dibenzoylbernsteinsäureester erhielten Baeyer und Perkin jun.[4]) Substanzen, welche, worauf Knorr zuerst hinwies, als Diphenylfurfuranderivate aufgefasst werden müssen.

Endlich wäre noch die von Gabriel[5]) aufgefundene Aethylendibenzoyl-o-carbonsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4COCH_2CH_2COC_6H_4 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ COOH \qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

zu erwähnen, von welcher ersterer, sowie Baumann[6])

---

[1]) Ber. XVIII, 2591.

[2]) Ber. XIX, 3156.

[3]) Ber. XVII, 2863.

[4]) Ber. XVII, 59.

[5]) Ber. XIX, 840.

[6]) Ber. XX, 1486.

nachwiesen, dass diese Säure durch Ammoniak und primäre Amine glatt in Pyrrolverbindungen übergeht.

In der aromatischen Reihe sind auf anderem Wege schon einige γ-Diketone bekannt geworden.

So erhielten Nölting und Kohn[1]) und später Klaus[2]) mit Hilfe der Friedel-Krafts'schen Methode aus Succinylchlorid und den Benzolkohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, Xylol, γ- oder 1,4-Ketone

$$R—CO—CH_2—CH_2—CO—R$$

(R = Benzolkohlenwasserstoff),

die aber bis jetzt noch nicht auf ihre Fähigkeit zur Ringschliessung geprüft wurden.

Desgleichen erhielt Hollemann[3]) aus einer β-Nitrocymol genannten Verbindung ein p-Ditoluyläthan, welches er in die entsprechenden Furfuran-, Pyrrol- und Thiophenderivate umwandelte, und ebenso aus dem Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Acetophenon (einem Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O_4$) das Dibenzoyläthan[4]).

Durch eine Anzahl von Versuchen hat sich ergeben, dass nicht nur die γ-Diketone, resp. deren Ester und Säuren der Umwandlung in fünfgliederige Ringe fähig sind, sondern es hat sich gezeigt, dass alle Körper, welche überhaupt den Atomkomplex

$$—CO—\underset{|}{CH}—\underset{|}{CH}—CO$$

enthalten, im erwähnten Sinne reagiren.

So hat Paal[5]) nachgewiesen, dass die γ-Ketonsäuren,

---

[1]) Ber. XIX, 146.

[2]) Ber. XX, 1374.

[3]) Recueil des travaux chim. VI, 60.

[4]) Ber. XX, 3359.

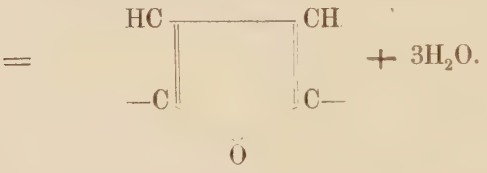
[5]) Ber. XIX, 553.

in denen obige Atomgruppirung vorhanden ist, in Oxythiophen, resp. Thiophenderivate übergehen, ebenso haben dies Volhard und Erdmann[1]) für die Säuren der Bernsteinsäurereihe gefunden.

Endlich gelingt es auch, die Ringschliessung mit jenen Körpern zu bewerkstelligen, welche die Atomgruppe

$$-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-$$

enthalten. Dieselbe lagert sich nach folgender Gleichung um:



Beispiele hierfür sind die Synthese des Thiophens aus Erythrit (Paal und Tafel)[2]), der Furfurancarbonsäure, Pyrrolcarbonsäure und Thiophencarbonsäure (letztere ebenfalls von Paal und Tafel) aus Schleimsäure[3]), und der Furfuran- und Thiophen-dicarbonsäure aus Isozuckersäure (Tieman und Haarmann)[4]).

---

[1]) Ber. XVIII, 454.
[2]) Ber. XVIII, 688.
[3]) Ber. XVIII, 456.
[4]) Ber. XIX, 1257.

Theoretisches.

Phenacylbromid (Bromacetophenon) wirkt äusserst glatt auf die Natriumverbindung des Benzoylessigäthers nach folgender Gleichung ein:

$$\begin{array}{l} C_6H_5COCHNa \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad COOC_2H_5 \end{array} + C_6H_5COCH_2Br$$

$$= NaBr + \begin{array}{l} C_6H_5—CO \cdot CH—CH_2—CO—C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad COOC_2H_5, \end{array}$$

indem Phenacylbenzoylessigäther entsteht. Paal hat für den analog konstituirten Phenacylacetessigäther gezeigt, dass derselbe nach der Methode von Ceresole[1]) durch die Einwirkung verdünnten Alkalis in der Kälte glatt verseift wird, unter Bildung der Phenacylacetessigsäure, die ihrerseits schon bei niederiger Temperatur in das Phenacylaceton (Acetophenonaceton) übergeht.

Bei dem neuen Ester vollzieht sich die Einwirkung des verdünnten Alkalis nach zwei Richtungen hin, ein Theil des Esters, und zwar die grössere Menge, zerfällt in äquimolekulare Mengen Benzoylpropionsäure und Benzoësäure nach folgender Gleichung:

---

[1]) Ber. XV, 1326.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO-CH-CH_2COC_6H_5 \\ \qquad\quad\vdots\;\; | \\ \qquad\quad\vdots COOC_2H_5 \end{array} + 2\ KOH$$

$$= C_6H_5COOK + C_6H_5COCH_2CH_2COOK + C_2H_5OH$$

Ein anderer Theil des Esters wird intermediär in die Diphenacylcarbonsäure (Phenacylbenzoylessigsäure) umgewandelt, die aber schon in alkalischer Lösung das freie Diphenacyl abscheidet. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO-CH-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CO-CH_2 \end{array} + KOH$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5-CO-CH-COOK \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CO-CH_2 \end{array} + C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO-CH-COOK \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CO-CH_2 \end{array} + KOH$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5-CO-CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CO-CH_2 \end{array} + K_2CO_3.$$

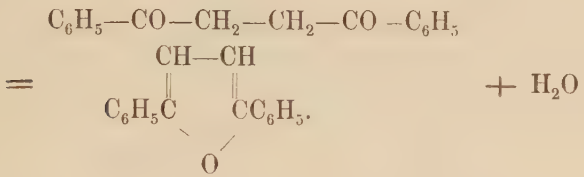
Merkwürdigerweise gelang es nicht, die Bidung von Diphenacylbenzoylessigäther nachzuweisen, obwohl erfahrungsgemäss bei sehr vielen Acetessigester- und Malonsäureestersynthesen neben den Monosubstitutionsprodukten auch Disubstitutionsprodukte entstehen, herrührend von einem theilweisen Zerfall der Mononatriumverbindung in je ein Molekül Dinatriumverbindung und freien Ester. Die Reaktion zwischen Phenacylbromid und Natriumbenzoylessigester vollzieht sich demnach quantitativ.

Auch das Diphenacyl zeigt die für die γ-Diketone charakteristische Eigenschaft, bei geeigneter Behandlung Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate zu liefern. Schon

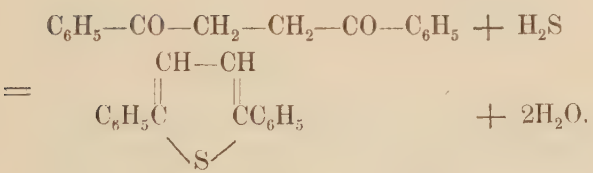
Hollemann gelang es, das Diphenacyl in das Diphenylpyrrol überzuführen. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin bildet das Diphenacyl ein Dihydrazon, bezw. Dioxim; es verhält sich demnach wie das Acetonylaceton und die Claus'schen aromatischen Diketone; das Phenacylaceton gibt nur ein Monohydrazon und ein Monoxim.

Den Uebergang des Diphenacyls in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate zeigen folgende Gleichungen:

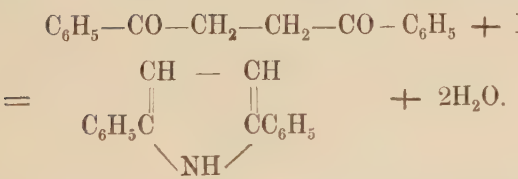
I.



II.



III.



Der Phenacylbenzoylessigäther zeigt in seinem Verhalten gegen alkoholisches Kali und Salzsäure eine vollkommene Analogie mit dem Phenacylacetessigester.

Erhitzt man den Phenacylbenzoylessigäther mit alkoholischem Kali, so entsteht unter Abspaltung von Wasser

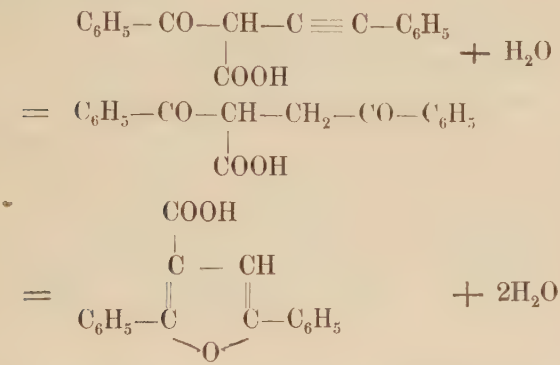
und Alkohol das Kaliumsalz einer Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_3$, welche sich ganz wie die auf dieselbe Art aus dem Phenacylacetessigäther entstandene Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure, $C_{12}H_{10}O_3$, verhält (l. c.). Wie diese ist die neue Säure eine ungesättigte Ketonsäure, sie verbindet sich mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung. Bei der Behandlung mit Mineralsäuren lagert sie sich in eine Furfurancarbonsäure um. Die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Ester lässt sich, wenn man die Eigenschaften der so entstehenden Säure und ihre eigenthümliche Umlagerung unter dem Einfluss von Säuren berücksichtigt, durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CO—CH—COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad + KOH \\ C_6H_5—CO—CH_2 \\ C_6H_5—CO—CH—COOK \\ = \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad + C_2H_5OH + H_2O. \\ C_6H_5—C \quad C \end{array}$$

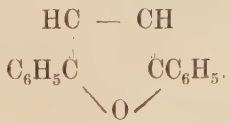
Ich bezeichne die neue Substanz als Phenylacetylenbenzoylessigsäure. Auch bei der Destillation des Phenacylbenzoylessigesters beobachtete ich die Bildung dieser Säure. Ihre Entstehung auf diesem Wege ist leicht verständlich unter der Voraussetzung, dass sich bei der Destillation unter Wasserabspaltung zuerst der Ester der Phenylacetylenbenzoylessigsäure bildet, worauf das frei gewordene Wasser die Verseifung des Esters bewirkt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CO—CH—COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5—CO—CH_2 \\ C_6H_5—CO—CH—COOC_2H_5 \\ = \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad + H_2O \\ C_6H_5—C \equiv C \\ C_6H_5—CO—CH—COOH \\ = \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad + C_2H_5OH. \\ C_6H_5—C \equiv C \end{array}$$

Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure geht beim Erhitzen mit Mineralsäuren glatt in α-α'-Diphenylfurfurancarbonsäure über. Dieser Vorgang lässt sich in der Art deuten, dass die ungesättigte Ketonsäure intermediär unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Phenacylbenzoylessigsäure (Diphenacylcarbonsäure) übergeht, worauf dann in bekannter Weise Abspaltung der Elemente des Wassers in anderem Sinne und damit die Bildung des Furfuranderivates erfolgt:

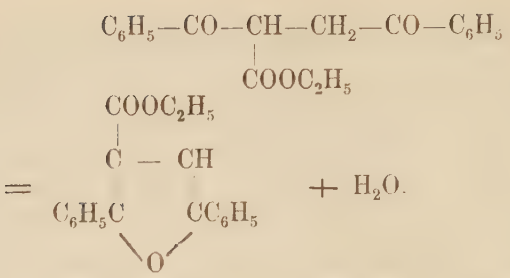


Wird Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr über 100° erhitzt, so erfolgt die Umlagerung der Säure unter Kohlensäureabspaltung und man erhält α-α'-Diphenylfurfuran



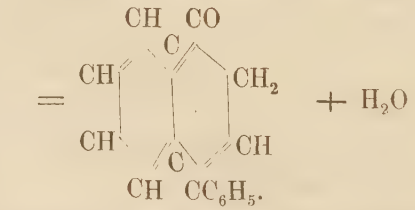
Dasselbe entsteht auch bei der Destillation der Phenylacetylenbenzoylessigsäure und der Diphenylfurfurancarbonsäure über erhitztem Zinkstaub.

Den Diphenylfurfurancarbonsäureester habe ich direkt aus dem Phenacylbenzoylessigester durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren dargestellt:



Das Diphenylfurfuran ist ein sehr beständiger Körper, der bei wiederholter Destillation über stark erhitztem Zinkstaub weder einen Kohlenwasserstoff noch sonst irgendwelche Reduktionsprodukte liefert. Durch Reduktion mit metallischem Natrium führte ich es in die Tetrahydroverbindung, $C_{16}H_{16}O$, über, die weder mit Acetylchlorid noch mit Phosphortrichlorid reagirt und in kleinen Mengen über metallischem Natrium ohne erhebliche Zersetzung destillirt werden kann. Das Reduktionsprodukt enthält daher keine Hydroxylgruppe. Es verhält sich genau so wie das von Paal (l. c.) seiner Zeit dargestellte Phenylmethylfurfuran.

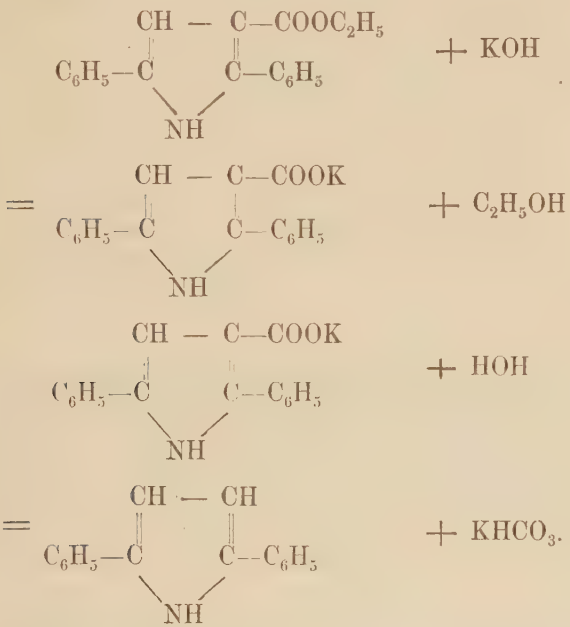
Aus dem Angeführten geht mit Sicherheit hervor, das wirklich Furfuranderivate vorliegen, und ist die Annahme wohl ausgeschlossen, dass die genannten Körper analog der Fittig-Erdmann'schen Naphtolsynthese etwa nach folgender Gleichung entstanden seien:



Wie zu erwarten war, liefert der Phenacylbenzoylessigäther auch Pyrrolderivate. Durch Kochen desselben mit Eisessig und Ammoniumacetat (Methode von Knorr)

entsteht quantitativ α-α'-Diphenylpyrrol-β-carbonsäureester.

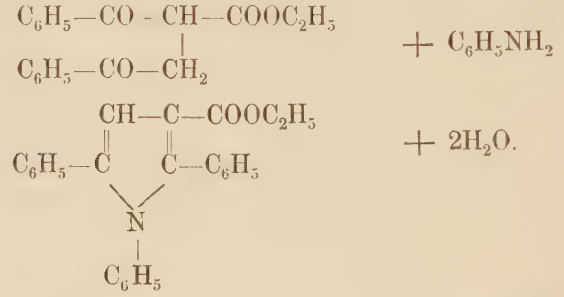
Dieser Ester zeigt bei der Verseifung ein höchst merkwürdiges Verhalten. Das sich ausscheidende Kalisalz ist ausserordentlich unbeständig und zerfällt schon in wässeriger Lösung in freies α-α'-Diphenylpyrrol und Kaliumcarbonat: es ist mir deshalb auf diesem Wege unter keinen Umständen gelungen, die Diphenylpyrrolcarbonsäure zu isoliren.



Die Diphenylpyrrolcarbonsäure entsteht aber ziemlich glatt auf einem anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in der Kälte auf den Phenacylbenzoylessigäther, indem sich das Amid der Diphenylpyrrolcarbonsäure bildet. Letzteres ist ebenfalls unbeständig, aber es zerfällt bei der Behandlung mit Wasser oder Lösungsmitteln in Ammoniak und die freie Carbon-

säure, die sonderbarerweise sich in diesem Falle beständig erweist. Es ist mir nicht gelungen, durch Kochen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes der mittelst alkoholischem Ammoniak dargestellten Säure eine Spaltung zu bewirken. Säuert man die heisse Lösung an, so wird die Carbonsäure unverändert ausgefällt. Worauf diese merkwürdigen Unterschiede beruhen, lässt sich wohl schwierig erklären.

Ebenso wie Ammoniak wirkt auch Anilin. Erhitzt man den Ester mit Anilin und Eisessig, so entsteht α-α'-Diphenyl-N-phenyl-β-carbonsäurester:



Verseift man denselben mit alkoholischem Kali, so scheidet sich das äusserst schwer lösliche Kalisalz der Triphenylpyrrolcarbonsäure aus, das sich aber im Gegensatz zum Kalisalz der Diphenylpyrrolcarbonsäure beständig erwies. Es wurde in viel Wasser gelöst und die freie Säure ausgefällt.

Der Prozess verläuft quantitativ, und es konnte niemals das Auftreten von freiem Triphenylpyrrol beobachtet werden. Letzteres erhielt ich durch Destillation der Carbonsäure über Kalk.

Diphenylpyrrol und Triphenylpyrrol erwiesen sich durchaus identisch mit den von Baumann (l. c.) aus Pyrroldibenzoësäure und N-phenylpyrroldibenzoësäure dargestellten Pyrrolen.

Experimenteller Theil.

Phenacylbenzoylessigäther.

Trägt man Phenacylbromid in eine alkoholische Lösung des Natriumbenzoylessigäthers ein, so scheidet sich Bromnatrium ab, und nach kurzem Erwärmen ist die Umsetzung beendigt. Giesst man das Reaktionsprodukt in Wasser, so sondert sich der Ester als schweres, braun gefärbtes Oel ab, das mit Aether extrahirt und mit kohlensaurem Kali getrocknet wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Rückstand zu einer Krystallmasse, die durch Waschen mit wenig Alkohol von geringen öligen Beimengungen befreit wird.

Die neue Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich, besonders in der Wärme, in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Besonders schön krystallisirt der Ester beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Aether oder Benzol-Ligroïn in grossen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Krystallen, die bei 55—58° schmelzen und auch in vacuo nicht unzersetzt destillirbar sind.

Analyse:

0,1715 gr. Substanz gaben
0,464 gr. Kohlensäure und
0,09 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$	Gefunden:
73,55% C	73,78% C
5,80% H	5,83% H

Verseifung des Esters.

Behandelt man feingepulverten Phenacylbenzoylessigäther mit etwas mehr als der theoretischen Menge 8procentiger Kalilauge unter Zugabe von etwas Alkohol, und lässt man das Gemisch unter häufigem Schütteln 6—8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so spaltet sich der grössere Theil des Esters in äquimolekulare Mengen der Kalisalze der Benzoësäure und der β-Benzoylpropionsäure. Die gelbgefärbte Lösung wird von dem ungelösten Rückstand abfiltrirt, sie enthält die Kalisalze letztgenannter Säuren. Durch Ansäuern fällt das Gemenge der beiden Säuren aus. Dieselben werden durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Im Destillat befindet sich die Benzoësäure, während im Rückstand die höchstens in Spuren flüchtige Benzoylpropionsäure bleibt.

Letztere wurde aus Wasser umkrystallisirt, woraus man sie in mehrere Centimenter langen Spiessen erhält.

Analyse:

0,164 gr. Substanz gaben
0,403 gr. Kohlensäure und
0,085 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden:
67,02 % C	67,42 % C
5,76 % H	5,61 % H

Der bei der Verseifung ungelöst bleibende Rückstand enthält neben etwas unverändertem Ester das

Diphenacyl.

(Syn. Dibenzoyläthan, Phenacylacetophenon.)

Durch Behandlung mit wenig Essigäther in der Kälte geht der Ester in Lösung. Das ungelöst zurückbleibende Diketon krystallisirt man zur vollständigen Reinigung aus Alkohol oder Benzol-Ligroïn um, ich erhielt es so in schönen, weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln oder Spiessen vom Schmelzpunkt 142—145°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Eisessig, schwerer in heissem Alkohol und Ligroïn. In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt, destillirt die Substanz unzersetzt, das Destillat erstarrt krystallinisch. Durch Erhitzen des Diphenacyls, mit konzentrirter Salzsäure geht dasselbe in Diphenylfurfuran, beim Erhitzen mit P_2S_5 in Diphenylthiophen, endlich durch Kochen mit Eisessig und Ammoniumacetat in Diphenylpyrrol über (siehe unten). Es erweist sich identisch mit dem von Nölting und Kohn, Klaus (l. c.) und Hollemann (l. c) dargestellten Dibenzoyläthan. Das Diphenacyl zeigt eine charakteristische Farbenreaktion. Erhitzt man eine kleine Menge desselben mit konzentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine smaragdgrüne, blau fluorescirende Lösung.

Die Ausbeute betrug 20 % der theoretischen Menge.

Analyse:

I.

0,1615 gr. Substanz gaben
0,4775 gr. Kohlensäure und
0,088 gr. Wasser.

II.

0,163 gr. Substanz gaben
0,4835 gr. Kohlensäure und
0,089 gr. Wasser.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_2$	I.
80,67% C	80,90% C
5,88% H	6,05% H.
	II.
	80,62% C
	6,04% H.

Diphenacyldihydrazon.

$$C_6H_5-C(=N_2HC_6H_5)-CH_2-CH_2-C(=N_2HC_6H_5)-C_6H_5$$

Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Diketon in ätherischer oder Benzollösung in der Kälte nicht. Erhitzt man aber letzteres mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit zum Sieden und setzt nach dem Erkalten etwas Eisessig zu, so gesteht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkohol krystallisirt man die Substanz aus letzterem Lösungsmittel um und erhält sie so in feinen, weissen Nadeln, die sich bei 170° schwärzen, gegen 180° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und heissem Eisessig lösen.

Das Hydrazon verharzt in ungereinigtem Zustande, besonders im Lichte sehr rasch.

Analyse:
0,2945 gr. Substanz gaben
34,4 ccm. Stickstoff bei
748 mm. Barometerstand und
20° Temperatur.

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_4$	Gefunden:
13,39% N	13,24% N.

Diphenacyldioxim,

$$C_6H_5{-}C(=N(OH))-CH_2-CH_2-C(=N(OH))-C_6H_5,$$

entsteht bei halbstündigem Kochen des Diketons mit überschüssigem freiem Hydroxylamin in verdünnt alkoholischer Lösung. Die anfangs gelbe Flüssigkeit wird zuletzt farblos.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Oxim in glänzenden, weissen Nadeln oder langgestreckten Blättern vom Schmelzpunkt 203—204° erhalten, die sich schwer in Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig, Alkohol, Aether, freiem Alkali und Mineralsäuren lösen.

Analyse:
0,28 gr. Substanz gaben
25 ccm. Stickstoff bei
749 mm. Barometerstand und
18° Temperatur.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden:
10,44% N	10,20% N.

Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Dieselbe wird erhalten, wenn man eine heisse alkoholische Lösung des Phenacylbenzoylessigesters mit überschüssigem konzentrirtem alkoholischem Kali zusammenbringt. Die Reaktion findet unter starker Erwärmung statt. Nach kurzer Zeit ist die Mischung zu einem Krystallbrei des gelbgefärbten Kaliumsalzes der neuen Säure erstarrt. Durch Waschen mit Alkohol und Aether wird dasselbe gereinigt und in heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Ketonsäure als schwerer, gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 80—85% der Theorie.

Dieselbe Säure erhält man auch direkt bei der Destillation des Phenacylbenzoylessigäthers im luftverdünnten Raume (bei 40 mm. Druck) als eine bei 270—280° siedende, schnell krystallinisch erstarrende Masse, die durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande dargestellt werden kann. Die Ausbeute beträgt nur 20% der theoretischen Menge. Der grössere Theil des Esters verwandelt sich in eine nicht flüchtige, feste, pechartige Masse.

Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie krystallirt in seideglänzenden Nadeln (aus Benzol in Blättchen) von leuchtend gelber Farbe. Die gelbe Farbe ist jedenfalls der Substanz eigenthümlich, denn sie ändert sich auch nach vielfachem Umkrystallisiren nicht in ihrer Intensität, desgleichen sind auch die meisten Salze der Säure gelb.

Die Verbindung schmilzt bei 135° und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen unter geringer Zersetzung.

Analyse:
0,173 gr. Substanz gaben
0,4905 gr. Kohlensäure und
0,0725 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3$	Gefunden:
77,27% C	77,33% C
4,54% H	4,65% H.

Einen Ester der neuen Verbindung auf dem gewöhnlichen Wege durch Einleiten von Salzsäuregas in eine heisse alkoholische Lösung darzustellen, gelingt nicht, da die Säure sich hierbei in das Furfuranderivat umlagert. Ich habe deshalb versucht, nach einer von A. v. Baeyer[1]) mit Erfolg zur Darstellung der Aether hydrirter Terephtalsäuren benutzten Methode den Ester darzustellen. Zu diesem Behufe wurde die Säure in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt, erwärmt und die Lösung in absoluten Methylalkohol gegossen. Leider führte auch dieser Weg nicht zum Ziel, da hierbei nicht der Ester, sondern eine Chlor enthaltende Substanz entstand, die nicht weiter untersucht wurde.

Die Säure bildet mit Brom nur ein Substitutionsprodukt, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 200° krystallisirend; Additionsprodukte konnten auf keine Weise erhalten werden. Der Reduktion, sowohl in sauerer als in alkalischer Lösung, setzt die Säure grossen Widerstand entgegen.

Kaliumsalz der Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem. Es krystallisirt daraus in gelben, äusserst dünnen, langen, biegsamen Nadeln oder Fäden,

[1]) Liebig's Annalen 245 S. 140.

die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. In heissem Alkohol ist das Kalisalz ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben, kurzen Nadeln. In überschüssigem Alkali ist es vollkommen unlöslich. Eine wässerige Lösung des Kalisalzes gibt mit Calciumchlorid und Baryumchlorid gelbe, flockige, vollkommen unlösliche Niederschläge, Mangansulfat und Quecksilberchlorid erzeugen voluminöse, chamoisfarbige Fällungen, mit Kupfersulfat entsteht ein gelbgrüner, mit Silbernitrat ein gelber, rasch sich schwärzender Niederschlag.

Analyse:

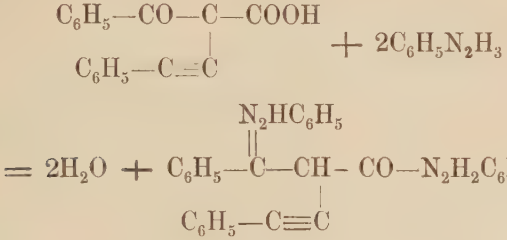
0,2885 gr. Substanz gaben
0,074 gr. Kaliumsulfat.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{17}H_{11}O_3K.2H_2O$	
10,75% H_2O	10,65% H_2O
11,52% K	11,56% K.

Hydrazon der Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz wird die Säure mit freiem Phenylhydrazin ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die dickflüssige, homogene Masse wurde hierauf mit Essigsäure vorsichtig versetzt, behufs Lösung des überschüssigen Phenylhydrazins. Es beginnt bald die Ausscheidung des Hydrazons, welches sich entweder in amorphen, gelben Flocken oder als körnig krystallinische Masse abscheidet. Letzteres tritt besonders ein, wenn der Zusatz der Essigsäure ein langsamer ist und dabei die Substanz tüchtig mit dem Glasstab durch einander gerührt wird. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, lässt sich aber leider aus keinem derselben umkrystallisiren. Er schmilzt bei ungefähr 100°.

Eine Stickstoffbestimmung, welche, da die Substanz ja nicht gereinigt werden konnte, keine scharfen Zahlen gab, deutet darauf hin, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser auf die Säure eingewirkt haben. Da die Substanz auch in Alkali unlöslich ist, demnach auch die Carboxylgruppe mit dem Phenylhydrazin reagirt haben musste, ist es wahrscheinlich, dass der Prozess nach folgender Formelgleichung verlaufen ist:



Analyse:

0,2855 gr. Substanz gaben
29 ccm. Stickstoff bei
738 mm. Barometerstand und
18° Temperatur

Berechnet für $C_{29}H_{20}N_4O$	Gefunden:
12,7 % N	11,4 % N.

α-α'-Diphenylfurfuran-β-carbonsäure.

I. Darstellung aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Behufs Darstellung derselben kocht man Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, oder man übergiesst die Säure mit absolutem Alkohol und leitet unter Erwärmen gas-

förmige Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit ist die gelbe Farbe der Ketonsäure verschwunden und an ihre Stelle die weisse des Furfuranderivates getreten. Damit ist die Umsetzung, die sich quantitativ vollzieht, beendet. Das Reaktionsprodukt löst man in stark verdünntem Alkali, filtrirt und krystallisirt die aus der Lösung durch Säuren gefällte Diphenylfurfurancarbonsäure aus verdünntem Alkohol um.

II. Darstellung aus Phenacylbenzoylessigester.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wird ein Gemisch des feingepulverten Esters mit Alkohol und überschüssiger, mässig konzentrirter Salzsäure mehrere Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt ist anfangs ölig, erstarrt aber nach kurzer Zeit krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, wohlausgebildeten Krystallen erhalten Die Substanz stellt den Aethylester der Diphenylfurfurancarbonsäure dar (dessen nähere Beschreibung s. u.). Um daraus die Diphenylfurfurancarbonsäure zu gewinnen, wurde der Ester mit überschüssigem alkoholischem Kali verseift, das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und die Furfurancarbonsäure durch Mineralsäure in Freiheit gesetzt.

Die nach den beiden Methoden gewonnene Diphenylfurfurancarbonsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 217°. Die Säure destillirt fast unzersetzt, ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in der Wärme in Aether, Alkohol, Eisessig.

Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht glatt Benzoësäure. Andere aromatische Oxydationsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

Analyse:

0,171 gr. Substanz gaben
0,4855 gr. Kohlensäure und
0,0705 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3$	Gefunden:
77,27% C	77,43% C
4,54% H	4,58% H.

Aethylester der α-α'-Diphenylfurfuran-β-carbonsäure.

Derselbe kann, wie schon berichtet, aus dem Phenacylbenzoylessigäther erhalten werden, oder durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine kochende, alkoholische Lösung der Säure. Er krystallisirt aus Aether in prachtvollen, grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 82°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, etwas schwer löslich in Alkohol.

Analyse:

0,1775 gr. Substanz gaben
0,505 gr. Kohlensäure und
0,089 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$	Gefunden:
78,08% C	77,70% C
5,48% H	5,56% H.

Natriumsalz der α-α'-Diphenylfurfuran-β-carbonsäure.

Dasselbe ist leicht löslich in warmem Wasser, durch überschüssiges Alkali wird es in feinen Nadeln gefällt, die aus heissem Alkohol, in dem sie sich leicht lösen, umkrystallisirt, in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wurden.

Eine wässerige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid, Manganchlorid und Silbernitrat weisse, flockige, auch in heissem Wasser fast unlösliche Salze (das Silbersalz ist sehr lichtbeständig), mit Bariumchlorid wurde ein weisser, gallertähnlicher Niederschlag erhalten, mit Eisensulfat entsteht eine hellrothbraune, mit Eisenchlorid eine schmutzigrothe, mit Kupfersulfat eine hellgrüne Fällung.

Analyse:

0,2115 gr. Substanz gaben
0,054 gr. Natriumsulfat.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{17}H_{11}O_3Na$	
8,05% Na	8,27% Na.

Das Ammoniumsalz konnte durch Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure nicht erhalten werden. Es tritt dabei vollkommene Dissociation ein.

α-α'-Diphenylfurfuran.

I. Darstellung aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Phenylacetylenbenzoylessigsäure wird zwei bis drei Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit rauchender Salzsäure auf 150—160° erhitzt. Das krystallinische Reaktionsprodukt besteht aus Diphenylfurfuran, neben wenig Diphenylfurfurancarbonsäure, andere Produkte entstehen dabei nicht. Von ersterem erhielt ich bis zu 70% der theoretischen Ausbeute. Zur Trennung der beiden Körper behandelt man die Masse mit verdünntem wässerigen Alkali in der Wärme und filtrirt von dem ungelöst bleibenden Diphenylfurfuran ab, das durch Destillation und Umkrystallisiren gereinigt wird.

Es entsteht ferner bei der Destillation der Phenylacetylenbenzoylcarbonsäure und der Diphenylfurfurancarbonsäure über erhitztem Zinkstaub. Das Destillationsprodukt ist anfangs ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren wird es von geringen öligen Beimengungen befreit, die Ausbeute beläuft sich nur auf 20—25% der Theorie.

II. Darstellung aus Diphenacyl.

Dasselbe wird mit überschüssiger rauchender Salzsäure ungefähr eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Hierbei geht das Doppelketon quantitativ in das Furfuranderivat über.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Diphenylfurfuran ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich, besonders in der Wärme, in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, grossen, langgestreckten, starkglänzenden Blättern oder flachen Nadeln, die bei 91° schmelzen und bei 343—345° vollkommen unzersetzt destilliren, sich aber mit Wasserdämpfen nur schwierig verflüchtigen.

Durch Einwirkung von Brom auf das Furfuranderivat, wie auch durch Reduktion mit Jodwasserstoff entstehen nur amorphe, unkrystallisirbare Substanzen.

Analyse:

I. aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure:

1) 0,174 gr. Substanz gaben
   0,5555 gr. Kohlensäure und
   0,088 gr. Wasser.
2) 0,1700 gr. Substanz gaben
   0,544 gr. Kohlensäure und
   0,083 gr. Wasser.

II. aus Diphenacyl:

3) 0,166 gr. Substanz gaben
0,5325 gr. Kohlensäure und
0,082 gr. Wasser.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O$	1)
87,27 % C	87,06 % C
5,45 % H	5,62 % H.
	2)
	87,27 % C
	5,42 % H.
	3)
	87,47 % C
	5,48 % H.

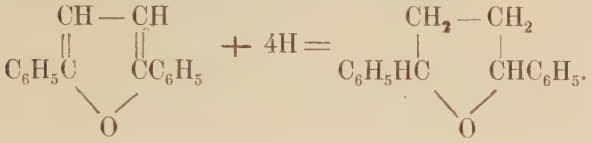
Das Diphenylfurfuran zeigt mit konzentrirter Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion wie das Diphenacyl (s. o.). Es beruht dies jedenfalls darauf, dass das Diphenacyl durch die Einwirkung der konzentrirten Schwefelsäure in das Diphenylfurfuran übergeführt wird.

Detrahydrodiphenylfurfuran.

Behufs Darstellung dieses Körpers trägt man in eine Lösung von Diphenylfurfuran in wenig absolutem Alkohol, welche sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, in kleinen Portionen metallisches Natrium, das sieben- bis achtfache der theoretischen Menge, ein. Nachdem alles Natrium gelöst ist, setzt man unter guter Kühlung vorsichtig Wasser zu. Es scheidet sich dabei ein braunes Oel ab; dasselbe wird mit Aether zweimal ausgeschüttelt. Die Lösung trocknet man mit Chlorcalcium und destillirt den Aether ab, das zurückbleibende Oel wird fraktionirt, wobei bei 322° der grösste Theil als gelbes Oel destillirt. Das Tetrahydrodiphenylfurfuran ist

unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther.

Der Verlauf der Reaktion war folgender:

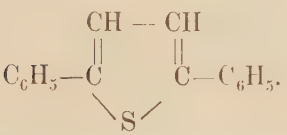


Analyse:

0,1915 gr. Substanz gaben
0,602 gr. Kohlensäure und
0,132 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden:
85,71 % C	85,73 % C
7,14 % H	7,65 % H.

α-α'-Diphenylthiophen.



Diphenacyl (1 Theil) wird mit Phosphorpentasulfid ($1^1/_2$ Theile) im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten übergiesst man den vorher feingepulverten Röhreninhalt mit Natronlauge. Nach längerem Stehen wird der ungelöste Rückstand, der das Thiophenderivat enthält, gesammelt und durch Umkrystallisiren und nachfolgende Destillation vollends gereinigt.

Das Diphenylthiophen löst sich leicht in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt es in prachtvollen, glänzen-

den, weissen oder schwach gelblich gefärbten Blättern, die unzersetzt destilliren und bei 152—153° schmelzen. Während bei allen bis jetzt synthetisch dargestellten Thiophenen Schmelz-, resp. Siedepunkt zwischen denen des entsprechenden Furfurans und Pyrrols liegen, zeigt das Diphenylthiophen einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt wie Diphenylfurfuran und -pyrrol, die sich bei 91° und 143° verflüssigen.

Die Indophenin- und Laubenheimer'sche Reaktion zeigt die neue Substanz mit dunkelgrüner Farbe. Durch Salpetersäure wird sie nur langsam und erst bei hoher Temperatur (240–250°) vollständig oxydirt.

Analyse:

0,208 gr. Substanz gaben
0,2105 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}S$	Gefunden:
13,56% S	13,89% S.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 60—70% der theoretischen Menge.

Erhitzt man Phenacylbenzoylessigester mit Eisessig und überschüssigem Phosphorpentasulfid im Rohr auf 150–200°, kocht den Rohrinhalt mit Alkohol aus, verseift die Lösung mit alkoholischem Kali, so erhält man nach dem Ausfällen der mit Wasser verdünnten und mit Thierkohle behandelten alkalischen Lösung mit Mineralsäuren eine amorphe, bräunlich gefärbte Substanz, die sich durch Sublimation und Umkrystallisation aus Benzol-Ligroïn reinigen lässt.

Ich bekam auf diese Weise eine in kurzen Nadeln krystallisirende, stark schwefelhaltige Säure vom Schmelzpunkt 216°, die zweifellos Diphenylthiophencarbonsäure darstellt. Der Schmelzpunkt deutet aber darauf hin, dass

ihr mehr oder weniger Diphenylfurfurancarbonsäure beigemengt ist.

Wegen zu geringer Ausbeute konnte ich den Körper nicht weiter untersuchen.

Pyrrolderivate.

α-α'-Diphenylpyrrol-β-carbonsäureester.

Phenacylbenzoylessigester wird mit essigsaurem Ammonium und Eisessig im Kolben am Rückflusskühler drei Stunden erhitzt. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung dunkler. Dieselbe wird in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Körper aus Eisessig umkrystallisirt. Derselbe stellt hellbraune, glänzende Nadeln dar vom Schmelzpunkt 159°. Der Ester ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Er lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Der neue Ester zeigt mit konzentrirter Schwefelsäure eine charakteristische Farbenreaktion. Löst man eine kleine Menge davon unter schwachem Erwärmen in der Säure, so erhält man eine rothbraune Lösung. Bei stärkerem Erhitzen schlägt die Farbe in Rothviolett um, wobei gleichzeitig eine intensiv blaue Fluorescens eintritt. Giesst man die Lösung in Wasser, so erhält man eine klare, roth bis violett gefärbte, schön blau fluorescirende Flüssigkeit.

Analyse:

0,1825 gr. Substanz gaben
0,521 gr. Kohlensäure und
0,0975 gr. Wasser.

0,196 gr. Substanz gaben
8,5 ccm. Stickstoff bei
740 mm. Barometerstand und
25° Temperatur.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{19}H_{17}O_2N$	
78,35% C	77,85% C
5,84% H	5,94% H
4,81% N	4,73% N.

Man erhält eine quantitative Ausbeute.

α-α'-Diphenylpyrrol-β-carbonsäure.

In der Absicht, zum Ester dieser Säure zu kommen, liess ich alkoholisches Ammoniak auf Phenacylbenzoylessigäther einwirken, dabei geht aber die Reaktion weiter, indem Verseifung eintritt und sich das leicht dissociirbare Amid der Diphenylpyrrolcarbonsäure bildet. Der Phenacylbenzoylessigäther löst sich anfangs klar in der Flüssigkeit auf, nach mehrtägigem Stehen beginnt die Ausscheidung des Amids, das aber schon durch Wasser zerlegt wird. Die Säure erhält man in gelben, zu Büscheln vereinigten Nädelchen. Behufs Reinigung wurde die Säure aus Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, leichter in heissem Eisessig, aus dem sie sich in gelben, glänzenden, langen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 217° abscheidet. Ich erhielt ungefähr 30% der theoretischen Menge.

Die Diphenylpyrrolcarbonsäure erwies sich gegen Mineralsäuren sehr beständig, aus diesem Grunde zeigte auch weder die Säure noch ihr Ester die für die meisten Pyrrolderivate charakteristische Fichtenspanreaktion.

Die Diphenylpyrrolcarbonsäure sublimirt unter starker Zersetzung. Diphenylpyrrol entsteht dabei nicht. Dieselbe verhält sich demnach durchaus analog der von C. Paal und L. Lederer (l. c.) aus Phenacylacetessigester dargestellten α-α'-Methylphenylpyrrol-β-carbonsäure.

Analyse:

0,1535 gr. Substanz gaben
0,439 gr. Kohlensäure und
0,08 gr. Wasser.

0,2135 gr. Substanz gaben
9,9 ccm. Stickstoff bei
736 mm. Barometerstand und
17° Temperatur.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$	Gefunden:
77,56% C	77,99% C
5,32% H	5,79% H
5,32% N	5,21% N.

α-α'-Diphenylpyrrol.

I. Darstellung aus Diphenylpyrrolcarbonsäureester

Durch Verseifen des Diphenylpyrrolcarbonsäureesters wollte ich die freie Diphenylpyrrolcarbonsäure erhalten. Ich kochte den Ester mit überschüssigem alkoholischem Kali längere Zeit am Rückflusskühler, das Reaktionsprodukt trug ich in viel kochendes Wasser ein. Hierbei zersetzte sich bereits eine erhebliche Menge des intermediär gebildeten Kalisalzes, auf Zusatz von Säure wurde auch die letzte Menge des in Lösung gebliebenen Salzes dissociirt. Die in weissen Flocken ausgeschiedene Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisirt und erwies sich als freies Diphenylpyrrol.

II. Darstellung aus Diphenacyl.

Diphenacyl wurde mit Ammoniumacetat und Eisessig zwei Stunden rückfliessend gekocht und die Lösung in Wasser gegossen. Das Diphenylpyrrol schied sich dabei

in feinen, weissen, verfilzten Nädelchen aus, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein erwiesen. Der Prozess verläuft quantitativ.

III. Darstellung aus Diphenylpyrrolcarbonsäure.

Aus dieser Säure stellte ich das Diphenylpyrrol durch Destillation über erhitztem Kalk dar. Hierbei verkohlte jedoch ein grosser Theil der Säure.

Das nach diesen Methoden dargestellte Diphenylpyrrol zeigte den von Baumann (l. c.) angegebenen Schmelzpunkt 143°. Während es aber Baumann nicht gelang, dasselbe ungefärbt zu erhalten, stellt die von mir erhaltene Substanz schneeweisse Nadeln dar. Es ist vollkommen unzersetzt flüchtig, im übrigen stimmen meine Beobachtungen mit denen Baumann's vollkommen überein, und ich habe nur noch hinzuzufügen, dass das Diphenylpyrrol, mit konzentrirter Schwefelsäure erhitzt, dieselben beim Diphenylpyrrolcarbonsäureester beschriebenen Reaktionen zeigt. Hingegen konnte ich die von Baumann erwähnte blaue Färbung der Eisessiglösung nur in den Mutterlaugen des aus seinem Ester dargestellten Diphenylpyrrols beobachten, während es, nach der zweiten Methode dargestellt, keine Färbung zeigte. Dieselbe scheint demnach auf einer geringen Verunreinigung zu beruhen.

Analyse:

1) Aus Diphenylpyrrolcarbonsäureester:

0,1925 gr. Substanz gaben
0,62 gr. Kohlensäure und
0,109 gr. Wasser.

2) aus Diphenacyl:
0,178 gr. Substanz gaben
0,5685 gr. Kohlensäure und
0,099 gr. Wasser.

Stickstoffbestimmung.
0,335 gr. Substanz gaben
19 ccm. Stickstoff bei
744 mm. Barometerstand und
16° Temperatur.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{16}H_{13}N$	1)
87,67% C	87,83% C
5,93% H	6,28% H.
6,39% N	2)
	87,10% C
	6,17% H
	6,50% N.

α-α'-Diphenyl-N-phenylpyrrol-β-carbonsäureester.

Diese Verbindung wurde genau in derselben Weise durch Einwirkung von Eisessig und Anilin, wie das beim Diphenylpyrrolcarbonsäureester angegeben wurde, erhalten. Auch hier ist die Ausbeute quantitativ. Aus Eisessig umkrystallisirt erhält man den Ester in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°. Der Ester ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Ligroïn, leicht löslich in heissem Alkohol, heissem Ligroïn, Aether und Benzol.

Analyse:
0,29 gr. Substanz gaben
10,5 ccm. Stickstoff bei
740 mm. Barometerstand und
20° Temperatur.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{25}H_{21}NO_2$	
3,81 % N	4,05 % N.

Triphenylpyrrolcarbonsäure.

Der eben erwähnte Ester wurde mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Das Kalisalz der Triphenylpyrrolcarbonsäure scheidet sich dabei als weisse Krystallmasse aus. Dasselbe ist sehr schwer löslich auch in heissem Wasser. Durch Fällen mit Mineralsäuren erhält man die Triphenylpyrrolcarbonsäure in weissen Flocken, aus Eisessig scheidet sie sich in feinen, weissen, zu Kügelchen gruppirten Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 273° haben. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, leichter löslich in heissem Eisessig. Sie lässt sich fast unzersetzt destilliren.

Analyse:

0,1965 gr. Substanz gaben
0,584 gr. Kohlensäure und
0,0915 gr. Wasser.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{23}H_{17}O_2N$	
81,42 % C	81,05 % C
5,01 % H	5,16 % H.

Triphenylpyrrol.

Destillirt man Triphenylpyrrolcarbonsäure mit Kalk gemischt, so erhält man als Destillat eine schwach gelb-

gefärbte Krystallmasse, die sich in kaltem Eisessig sehr schwer, etwas leichter in kochendem Eisessig löst. Beim Erkalten erhält man das Triphenylpyrrol als feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 228 – 229°. Dasselbe stimmt mit dem von Baumann (l. c.) aus der Phenylpyrroldibenzoësäure dargestellten Triphenylpyrrol vollständig überein. Es ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig und Benzol, leicht löslich in Chloroform.

Giesst man die vom Triphenylpyrrol abfiltrirte Mutterlauge in Wasser, so fällt noch ein Körper in reichlicher Menge aus. Krystallisirt man denselben aus Eisessig um, so erhält man Nädelchen, welche mit dem Diphenylpyrrol grosse Aehnlichkeit haben und auch einen nahezu gleichen Schmelzpunkt zeigen. Einer Analyse zufolge besitzt die Substanz dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Triphenylpyrrol, und zugleich zeigen auch die Eisessig-Mutterlaugen dieselbe charakteristische blaue Färbung, wie sie bei dem aus dem Ester dargestellten Diphenylpyrrol beobachtet wurde. Ich halte es für das Wahrscheinlichste, dass diese Substanz ein mit einem Kohlenwasserstoff verunreinigtes Diphenylpyrrol ist, welches zufällig dieselbe procentische Zusammensetzung besass wie das Triphenylpyrrol. Möglicherweise liegt aber auch ein durch Umlagerung entstandenes isomeres Triphenylpyrrol vor.

Analyse:

1) des Triphenylpyrrols:

0,096 gr. Substanz gaben
0,316 gr. Kohlensäure und
0,052 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N$	Gefunden:
89,49 % C	89,78 % C
5,76 % H	6,01 % H.

2) des isomeren Körpers:
0,179 gr. Substanz gaben
0,585 gr. Kohlensäure und
0,0905 gr. Wasser,
entsprechend 89,13 % C, 5,61 % H.

Rückblick.

Vorstehende Untersuchung hat gezeigt, in wie hohem Masse eine Analogie existirt einerseits zwischen dem Acetonylacetessigester, dem Acetophenonacetessigester (Phenacylacetessigester) und dem Phenacylbenzoylessigester, andererseits zwischen dem Acetonylaceton, Acetophenonaceton (Phenacylaceton) und dem Diphenacyl. Allen gemeinsam ist die leichte Ueberführbarkeit in Abkömmlinge des Furfurans, Thiophens und Pyrrols, zum Theil gemeinsam ist ihnen ferner die Entstehung der ungesättigten Ketonsäuren, die durch Behandlung mit Säuren glatt in Furfuranderivate übergehen.

Auch was die physikalischen Eigenschaften der beschriebenen Substanzen anbelangt, so ist eine gewisse Gesetzmässigkeit, die in den beiden aromatischen Reihen herrscht, nicht zu verkennen. Dieselbe äussert sich darin, dass die Schmelzpunkts- und die Siedepunktsdifferenzen in den einzelnen Reihen eine bestimmte Grösse besitzen, die allerdings innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Aehnlich ist es mit den Löslichkeitsverhältnissen und dem Krystallisationsvermögen.

Ferner sei erwähnt das gleichartige Verhalten des

Acetonylacetons und Diphenacyls gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Beide Diketone liefern Dihydrazone und Dioxime, während das zwischen beiden stehende Phenacylaceton nur Monoverbindungen liefert.

Es soll hier auch ausserdem auf die Aehnlichkeit hingewiesen werden, welche zwischen dem Diphenylfurfuran-Thiophen und -Pyrrol mit dem Hollemann'schen Ditoluylfurfuran-Thiophen und -Pyrrol existirt.

Der Satz, dass alle γ-Diketone und deren Derivate ausnahmslos bei den verschiedensten chemischen Eingriffen in gleichem Sinne reagiren, ist hierdurch von neuem bestätigt worden.